

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-137938

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)7月22日

C 08 J 7/04
D 06 M 15/057446-4F
6768-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 高分子材料の改質加工方法

⑯ 特 願 昭58-244339

⑰ 出 願 昭58(1983)12月26日

⑱ 発 明 者 上 出 健 二 高槻市八丁畷町11番7号 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 岡 島 邦 彦 高槻市八丁畷町11番7号 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

高分子材料の改質加工方法

2. 特許請求の範囲

1. 高分子材料を、0.03～0.10の置換度を有するセルロースエーテルとアルカリとの水溶液からなる処理液で処理することを特徴とする、高分子材料の改質加工方法。

2. 前記高分子材料が、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリロニトリルから選ばれた少なくとも1種の合成高分子を含む材料である、特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 前記セルロースエーテルが、置換基としてカルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルバモイルエチル基、メチル基、エチル基、プロピル基、シアノエチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基からなる群から選ばれた少なくとも1種を有する、特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 前記セルロースエーテルが100以上の置

合度を有する、特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 前記セルロースエーテルの重合度が200～700の範囲内にある、特許請求の範囲第4項記載の方法。

6. 前記処理液における前記セルロースエーテルの濃度が0.5～10重量%の範囲内にある、特許請求の範囲第1項記載の方法。

7. 前記アルカリがアルカリ金属の水酸化^物から選ばれる特許請求の範囲第1項記載の方法。

8. 前記処理液におけるアルカリの濃度が6～18重量%の範囲内にある、特許請求の範囲第1項記載の方法。

9. 前記処理液が、前記高分子材料にその重量の30～500%の量で付着する、特許請求の範囲第1項記載の方法。

10. 前記高分子材料に付着した前記処理液が中和される、特許請求の範囲第9項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は、高分子材料の改質加工方法に関する

ものであり、更に詳しく述べるならば、セルロースエーテルを、改質剤として用い、高分子材料の吸水性、帯電防止性、色調、風合い、および光沢などの特性を改善する加工方法に関するものである。

技術的背景

一般に、高分子材料を繊維形態で利用する場合、数多くの性能が要求されるが、材料固有の性質だけではその要求性能のすべてを満たすことは出来ず、材料の使用目的に応じて何らかの改質加工が必要とされている。しかしながら改質の目的は様々であることから、画一化された方法論があるわけではない。高分子材料の性能としては、セルロースを含む天然系高分子と合成高分子の両者の性質を合せ持つように改質を設計することが理想であり、この目的のために種々の角度・方向から改質方法が考案あるいは検討されている現状にある。本発明も目的を同じくするものであり、思想的には被改質材料にセルロースエーテルを付着させて改質しようとする化学的な加工法として位置付け

られる。

高分子材料の改質を目的とした従来技術を考察した場合、例えば化学的な改質加工法だけを取ってみてもその数は膨大なものである。しかし、本発明者らの知る限り高分子材料にセルロースエーテルを付与して改質を試みた例がなく、関連先行技術文献を見出すことはできなかつた。

一方1970年代には、セルロースの種々の有機溶剤、例えばDMSO/PFA、DMF/クロロホルム/ピリジン、ホルムアミド/SO₂/アミン、DMAC/N₂O₄、N-メチルモルホリンN-オキシド、ヒドラジン水溶液等が見出され、その利用方法が広く検討された。これらの有機溶剤を利用して、本発明方法と同じカテゴリーの処理は可能と考えられる。しかし、この場合性能面では基本的に同程度の効果が期待できるものの、プロセス的に多くの問題点を抱えており、工業的実現性は極めて低い。

また、セルロースの有機溶剤溶液を利用する場合には溶剤自体の毒性や爆発性等の潜在的な問題

BEST AVAILABLE COPY

とともに溶媒回収コストが高い等の経済性の問題もあり工業的には、その利用の実用性が乏しい。

更に、比較的置換度の高いセルロース誘導体を有機溶媒に溶かしてコーティングする方法も考えられるが、このような誘導体ではセルロース本来の性質が失われているため改質効果は半減する。例えばセルロースジアセテートの場合、アルカリ媒体中でケン化してセルロースに戻すことができるが、経済的にもプロセス的にもメリットは少なく全く実用的でない。

本発明者らは、かかる問題点に鑑み、安価で安全でしかも改質効果の優れた改質剤を見出すべく鋭意検討した結果、実質的にセルロースエーテルとアルカリとから成る系が改質に対して効果的であることを発見し、本発明に到達したものである。

発明の目的

本発明は特に安価で危険性が少なく、しかも改質効果のすぐれた、高分子材料の改質加工方法の提供を目的とするものである。

本発明の他の目的は、高分子材料の吸水性、制電性、風合い、色調、光沢等を改善することのできる、高分子材料の改質加工方法を提供することにある。

発明の構成

本発明の高分子材料の改質加工方法は、高分子材料を、0.03～0.10の置換度を有するセルロースエーテルと、アルカリとの水溶液からなる処理液で処理することを特徴とするものである。

上記処理によつて、高分子材料に付着したセルロースエーテル含有アルカリ処理液は、中和され、それによつてセルロースエーテルが高分子材料上に固定される。

発明の具体的説明

本発明方法の特徴は、高分子材料特に好ましくは糸、布帛、不織布等の繊維材料に吸水性、制電性の付与、並びに、風合い・色調調整を行うために、セルロースエーテルとアルカリとの水溶液からなる処理液をコーティング、あるいは、ディッピング等の手段で該材料に付着させる点にあり、

その後、処理された材料を中和、洗浄、乾燥処理し、該繊維材料に低置換度セルロースエーテルを付与する。

本発明によれば、高分子材料、例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリロニトリル等の合成高分子に対し吸水能、制電能を容易にかつ、経済的に付与することが可能であり、これらの効果に付随して風合い、色調等も改良される。特に改質剤主成分との親和性の点から合成高分子とセルロースとの複合材料（例えば混用繊維）に対して著しい効果を示す。また、他の利点として本発明方法による処理はくり返して行なうことができるので、高分子材料に所望の機能を付与することが容易となる。

本発明方法の最大の特徴は、改質処理液としてセルロースエーテルとアルカリとから成る水溶液を用いる点にある。本発明に使用できるセルロースエーテルは、置換度が0.03～0.10の範囲内にあり、置換基として、例えばカルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルバモイルエチル基、

メチル基、エチル基、プロピル基、シアノエチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基のうち少なくとも1種以上を含むセルロース誘導体から選ばれる。

置換度が0.03より小さい場合、セルロースエーテルのアルカリ水溶液に対する溶解性が著しく劣り、均一溶液を得ることができなくなる。また、仮りに溶液を得ることができたとしても溶液の安定性が低く、ゲル化が生起するため、このようなセルロースエーテルを実用に付すことが出来ない。一方、置換度が0.1より大きくても、置換基の種類や置換度によつてはアルカリに可溶で本発明法と同じ処理に付すことのできる溶液を調製することが出来る場合もあるが、置換度が0.1より大きくなるとそのようなセルロースエーテルはアルカリに溶けるだけでなく、基本的に水に膨潤したり溶解する性質を持っている。このため処理自体可能であつたとしても得られる改質材料の水への耐久性に問題があり実用的でない。本発明方法では、水に耐久性を示し、しかもアルカリに溶ける特定

BEST AVAILABLE COPY

のセルロースエーテルを用いる点に特徴がある。

本発明方法に使用できるセルロースエーテルの重合度は、100以上であることが好ましく、200～700であることが更に好ましい。重合度が100より小さいと改質剤の皮膜形成性が不十分となり、或は形成された皮膜の耐久性が不十分となることがある。また重合度が700より大きくなると、得られるセルロースエーテル／アルカリ溶液の粘性が高くなつたり、均一溶解化が困難となることがあり実用上好ましくない。一方、処理液を構成する水溶液中のセルロースエーテル濃度は、通常、0.5～10重量%の範囲内にあることが好ましい。該濃度が10重量%より大きくなると得られる溶液の粘性が巨大となつて処理が難しくなつたり、過付着や不均一化が起りやすく好ましくない。また、逆に濃度が0.5重量%より小さくなると、溶液からセルロースエーテルが凝集する時の均質化が困難となり部分的に剝離が生じ実用に耐えなくなることがある。特に好ましいセルロースエーテル濃度は1～3重量%である。

また、セルロースエーテル／アルカリ水溶液中のアルカリ濃度は6～18重量%であることが好ましく、例えば苛性ソーダの場合、8～12重量%が好適に用いられる。アルカリとしてはこの他、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等が用いられる。

かくして得られた水溶液を高分子材料に付着させるには、通常の処理液付与方法や装置、例えばナイフコーティング、スプレー噴霧、ハケ塗り、ディッピング等の手段が用いられる。該水溶液を付着させた後は、必要に応じてマングル、セントル遠心機、圧搾機等で脱液してもよく、又、付着処理を数回くり返して行なつても何ら支障をきたさない。処理液の高分子材料に対する付着量は、高分子材料の種類、形態、セルロースエーテルの種類および濃度、並びに期待する効果等を勘案して適宜調整すればよく、通常、1回の処理操作で処理液が30～500%（対高分子材料重量）の範囲で付着される。前記処理工程に引続き、中和工程を、処理液付着後直接に、または一旦付着し

た処理液を乾燥させてから施す。中和工程に用いられる中和液は酸性であれば水溶液であつてもアルコール溶液であつても良いが、特に数%の硫酸水溶液が好適に用いられる。中和後は、処理された高分子材料をよく水洗し所望の条件で乾燥して処理を完了する。

本発明方法は、基本的には、いずれの高分子材料にも適用できるが、作用効果の著しい高分子繊維材料に用いることが好ましい。例えば、ポリエステル繊維材料の場合、条件によつてはアルカリ減量処理と同時に、本発明方法による改質処理を施すことができる。また、ポリアクリロニトリル繊維材料の場合、改質剤を付着後、繊維材料に熱を加えることによつてポリアクリロニトリル分子の側鎖のニトリル基がアミドオキシム基やカルボキシル基に変化し、化学変性による効果が加味された改質が可能となる。一方、綿や再生セルロース繊維からなる材料の場合、これらは本来アルカリ水溶液に膨潤する性質を有しているので繊維形態や組織の改良に有効となる。このように本発明

方法では、改質処理液にアルカリを含んでいるため、種々の派生効果が期待できると共に、安価でしかも安全な改質方法を提供しうる。また、本発明方法は、高分子材料が繊維材料の場合、これが染色前であつても、染色後であつても適用可能であり、両者でその改質効果に相異がある。

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらによつて何ら限定されるものではない。

実施例に於いて、帯電防止性の1つの尺度である半減期時間は、試料を20℃で相対湿度を40%に制御した人工気候室で48時間コンディショニングした後、JIS L-1094のA法に基き、帯電した電位が半分に減少するまでの時間を測定し、その測定時間をもつて表した。

吸水性能は、バイレック法に準拠して25cm×2.5cmの布帛の一端(2.5cmサイド)を水に10分間浸し、その時点に於いて、水面から吸水高さまでの距離を読みとりその値をもつて表示した。

実施例 1

本実施例は第1表に示した高分子材料を、置換

REST AVAILABLE COPY

度が0.09のカルボキシエチルセルロースと苛性ソーダとの水溶液からなる改質処理液で処理し、吸湿性並びに制電性の付与を試みた例を示す。

先ず、平均重合度が370のカルボキシエチルセルロース45gを10重量%の苛性ソーダ水溶液3Lに溶解した改質処理液を調製した。15℃に保持された該溶液に、各試料布帛5gを浸漬し充分浸透せしめた後、処理液付着率が約200%になるように絞った。しかる後、これを1重量%硫酸水溶液に浸漬して中和した後、流水下で洗浄し70℃にコントロールした熱風乾燥機で乾燥した。

第1表に加工各試料の性能(制電性、吸水性)を示す。表中洗濯有とは、洗剤としてニュービーズを用いて40℃で50分間洗濯した後、流水下で10分間すすいだものを意味する。

以下余白

第 1 表

No.	1	2	3.	4
高分子材料	ポリエステル 編物	ポリエステル 編物	ポリエステル 織物	ポリエステル 織物
	加工後染色	加工前染色	加工後染色	加工前染色
半減期 (sec)	洗濯無	3.8	6.0	4.1
	洗濯有	6.3	8.3	7.4
吸水性能 (cm)	3.1	3.0	1.8	2.1

ちなみに改質加工前の布帛の半減期はいずれも90 sec 以上であり、この結果から本発明方法が帯電防止性向上に極めて有効な方法であることが判かる。又、吸水性能も、未処理のものが、ポリエステル編物の場合0.8 cm、ポリアミド織物の場合1.1 cmであるのに対し、各処理試料においては格段の向上がみられる。

一方、本発明法によれば染色は、改質加工前であつても後であつてもよく、染色効果に差異の無いことも判かる。

実施例2

本実施例は置換度が0.06のシアノエチルセルロースと苛性ソーダとからなる改質剤を用いた改質例を示す。

平均重合度が380のシアノエチルセルロース30gを12wt%の苛性ソーダ1Lに溶解し改質処理液を調製した。

ポリアクリロニトリルを90%含有するアクリル繊維紡績糸40番手及糸で三段両面に編成した編物25gを、上記処理液(20℃)に浸漬し、

充分浸透せしめた後付着率が約150%になるように脱液させ、2重量%塩酸水溶液中で中和した後良く水洗し風乾した。

得られた編物の静電気半減期は3.9 sec であり、吸水性能が1.5 cmであつた。また、得られた改質布帛は、未処理布帛に較べてアイロンがけが容易であり、所謂耐へたり性の改善を示すことが判かつた。

発明の効果

本発明の効果は下記の通りである。

- ① 合成高分子表面にセルロースエーテルを付与できるため、制電性や吸水性が向上する。
- ② 綿製品や不織布に処理を施すことにより、風合いや耐へたり性が改善される。

従つて、本発明方法は、高分子材料に対する化学改質加工法として、極めて高い技術的意義を有するものである。

BEST AVAILABLE COPY